

以奈米改質多孔性氧化鋁為基礎的重金屬離子吸附分離技術

Heavy Metal Ions Adsorption and Separation Based on Modified Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Structures

張興政、陳雅惠、羅安婷

Hsing-Cheng Chang, Ya-Hui Chen, An-Ting Lo

本裝置採用陽極處理與薄膜改質技術，製作奈微米多孔性改質氧化鋁 (AAO) 過濾膜感測結構，可有效吸附分離溶液重金屬離子。設計化學發光檢測機制整合於立體微流檢測系統，實驗檢測市售彩妝化妝品重金屬含量。採用化學沉積法分別將聚羅丹寧、活性氧化鋁與活性碳三種吸附劑聚合於 AAO 膜多孔表面與孔洞側壁，形成具多吸附性分離之多孔吸附 AAO 複合膜，改質 AAO 複合膜具有良好的孔洞均勻性、高孔隙率、特異吸附性和良好的透水性，能有效提高 AAO 膜表面吸附與分離金屬離子能力。

The modified nanoporous Anodic aluminum oxide (AAO) as sensing structures for adsorption of heavy metal ions removal from aqueous solution was developed by two-step anodization and surface modification processes. The chemiluminescence (CL) reaction of luminol-based mechanism for measuring selected ions concentration was achieved by using a three dimensional stacked centrifugal microfluidic system. The adsorbents of rhodanine monomer, activated alumina and activated carbon were immobilized onto the surface and internal pores of nanoporous AAO template as multi-filtration modified-AAO composite membrane exhibited excellent uniformities, high surface porosity, low nonspecific adsorption and good hydraulic permeability and can be used for enhancing adsorption and separation of heavy metal ions.

一、前言

重金屬污染造成的人體危害，一直是全球關注的問題；環境污染中常見重金屬離子污染物，廣泛存在於地表水體與工業廢水；其中無機和有機砷化合物的毒性對環境影響最大，因為其可能導致膀胱、肺、皮膚與前列腺癌。皮膚長期接觸鎘的化合物可產生過敏、皮膚炎、壞死等症狀，吸入性鎘中毒會引起哮喘、支氣管炎和肺炎。鎘影響腎臟、骨骼與女性生殖系統，鉛重金屬中毒，則會損壞中樞神經與心血管系統⁽¹⁻⁵⁾。常見去除水中污染物質所使用的濾膜，依分離物質種類與顆粒大小，吸附膜的孔徑可分為微孔濾膜、超濾膜、與逆滲透膜等，可分別應用於細菌、微生物、蛋白質、懸浮膠體物

質、小分子有機物質與離子的去除⁽⁶⁻⁷⁾。離子交換樹脂、吸附樹脂、活性碳纖維與聚合物載體等是常見用於吸附與分離重金屬的方法⁽⁸⁻¹¹⁾，公元前 300 年土壤和木炭的吸附現象與砂石層與岩層可以純化海水與鹹水；1850 年，英國科學家提出離子交換的概念，指出土壤能與鹼性銨、鈣與鐵離子產生交換；後續研究發現許多天然礦物質如沸石、木炭與纖維素等對複雜物質具有吸附分離作用。1905 年合成軟化鍋爐給水無機離子交換劑之人工沸石；1940 年合成有機離子交換樹脂，具力學强度高、交換基團和型態種類變化範圍大、交換容量與動力學性能好等優點，被廣泛應用在吸附分離領域。

為了提升離子吸附量，近年來採用沸石、矽藻土、活性碳及聚二乙烯苯多孔吸附劑為多孔材料過濾膜，因多孔材料具有良好的孔洞均勻性、高孔隙率、特異吸附性和良好的透水性等特性⁽¹²⁻¹⁵⁾，透過多孔材料與水中離子鍵結能力，可以達到吸附分離的效能。選擇具有特定互相作用的吸附劑，通過特定官能基對水中離子專一性的吸附作用，可以實現從複雜的混合物體中對特定種物質的快速檢測。常用具胺基、羥基、酸基與醚基等特定官能基之吸附劑，沉積於多孔基板作為重金屬過濾膜，可提升重金屬離子之吸附效率；吸附劑於多孔基板上之比表面積增加，亦可增加吸附量，已有部分文獻亦探討吸附劑濃度、溫度、pH 值及吸附時間與吸附效率相關性⁽¹⁶⁻¹⁸⁾。

一般多孔結構過濾膜，無法進行單一金屬離子吸附及含量檢測，需依賴昂貴之檢測分析設備，進行吸附效率分析，相關分析過程繁雜、待測樣本

量大、成本高且無法即時檢測等缺點。AAO 多孔結構為常用之重金屬過濾膜，可透過陽極處理電壓及反應時間，達到控制孔徑，孔間距及表面積的目的。多孔氧化鋁表面經化學沉積修飾改質後，能有效提高薄膜表面聚合物對指定離子的吸附能力，實驗分析顯示離子吸附效率和濾液離子濃度與總過濾流量成正比，但是和操作壓力成反比。

本文分別採用羅丹寧單體 (rhodanine monomer)、活性氧化鋁 (activated alumina) 與活性碳 (activated carbon) 3 種改質劑，以 sol-gel 方式沉積活性吸附劑於多孔陽極氧化鋁結構上，形成具多孔性奈米改質陽極氧化鋁過濾薄膜，應用於水中鉛、砷和鎘離子吸附效率與移除率探討。本多孔改質陽極氧化鋁過濾薄膜結合微流道結構，設計多層過濾檢測碟片，整合於氣控微流離心即時監控平台，並採用 luminol-H₂O₂ 與 luminol-KMnO₄ 化學發光檢測機制，檢測溶液分離之分析重金屬濃度，量測薄膜過濾前後光電壓響應，驗證改質 AAO 薄膜過濾效率。

二、多孔結構設計與製作

1. 多孔陽極氧化鋁過濾膜製作

常見的陽極處理技術，以高純度鋁金屬為陽極，置於酸性電解質溶液進行陽極氧化鋁 (anodic aluminum oxide, AAO) 電化學反應，在外加電壓作用下，電解液與鋁金屬界面產生鋁離子 (Al³⁺)，鋁離子與氫氧根離子 (OH⁻) 結合生成氧化鋁層 (Al₂O₃)；鋁金屬與多孔氧化鋁層界面為高緻密度

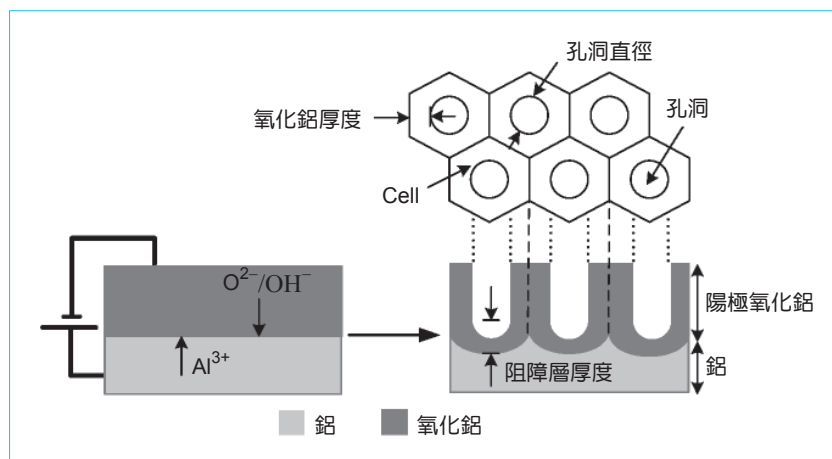
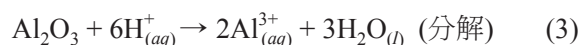
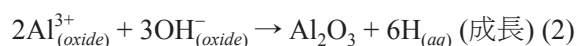


圖 1.
多孔性氧化鋁結構示意圖。

和高電阻值之阻障層，電化學反應機制如反應式 (1) 至反應式 (3) 所示。圖 1 為多孔性氧化鋁結構示意圖。



多孔陽極氧化鋁過濾薄膜製作選用純度 99.99%、0.25 mm 厚的鋁片基板，首先將鋁片基材以放入丙酮超音波清洗，以磷酸進行電解拋光。以 PMMA 基板製作奈米過濾膜之選擇性遮罩，定義陽極氧化區，第一階段陽極處理以鋁材為正電極，石墨棒為負電極，以 0.3 M，10 °C 草酸電解液成長氧化鋁，第一階段生成的氧化鋁以 5 wt.% 磷酸蝕刻液在 50 °C 去除至底部凹陷阻障層，製作規則排列的奈米孔洞。第二階段陽極處理依第一階段製程參數，成長多孔 AAO 過濾膜，再以 5 wt.% 磷酸在 40 °C 進行 AAO 擴孔，形成孔徑 100 nm 多孔氧化鋁結構。單面 AAO 過濾膜以氯化銅與鹽酸混合液脫膜，去除底部未參與陽極氧化之鋁金屬，留下半透明的氧化鋁膜。多孔氧化鋁層背面之緻密氧化鋁阻障層在 60 °C，以 5 wt.% 磷酸去除，完成奈米 AAO 通孔過濾薄膜。

改質多孔陽極氧化鋁過濾製作在室溫下將 AAO 浸泡於 0.15 mol/L 氯化鐵 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液 5 分鐘，溶液誘導物 Fe^{3+} 離子會與帶負電的陽極氧化鋁薄膜產生鍵結，使 Fe^{3+} 離子附著於陽極氧化鋁孔洞管壁，提高陽極氧化鋁表面活性。將 0.015 mol/L 羅丹寧單體在 160 °C 加熱聚合 6 小時，縮合反應形成羅丹寧聚合物可吸附重金屬鉛離子；將 0.05 mol/L 活性氧化鋁於常溫下改質 1.5 小時，可吸附重金屬砷離子；將 28 mol/L 活性碳於常溫下改質 1.5 小時，可吸附重金屬鎘離子，圖 2 為多孔陽極氧化鋁過濾薄膜製作流程。

2. 陣列式立體微流過濾檢測結構設計

多孔改質陽極氧化鋁過濾薄膜結合微流道結構設計於 PMMA 碟片上，形成陣列式立體微流過濾

檢測結構，如圖 3 所示。微流過濾整合結構包含樣品注入槽、過濾槽、閥門、氣孔、微流道與儲存槽。不同功能檢測槽以等距徑向設計，使過濾前後待測液含量能即時由化學發光反應進行量測，分層式立體微流結構設計，避免因壓力差造成液體回流，使過濾前後之待測液，可同步進行過濾效率檢測，降低耗材使用量，且可同步進行多種液體之單一與多重過濾效率分析。

立體微流碟片設計不同徑向位置之過濾檢測槽，以伺服馬達驅動碟片產生離心力，使樣品濾液因壓力差於多層碟片中過濾分離，驅動懸浮液選擇性的阻止特徵離子通過吸附濾材，使溶劑與非特定吸附離子通過改質過濾膜進行過濾分離。依不同操作電壓與時間形成之 AAO 濾膜結構之奈米孔洞毛細壓力 (P_c)、過濾通道孔徑 (D_{pore}) 與濾液通過濾膜所需壓力關係，如公式 (4) 與公式 (5) 所示⁽¹⁹⁾。

$$P_c = \frac{K4\nu \cos \theta}{D_{pore}} \quad (4)$$

$$\Delta P = P_2 \cdot P_1 = \frac{\rho \omega^2}{2g} (r_2^2 - r_1^2) \quad (5)$$

其中， K 為流體滲透度， ν 為破壞分子間化學鍵之流體表面能， θ 為接觸角， P_1 與 P_2 分別為離心力場中濾膜正反兩面液體所受壓力， ρ 為流體密度， ω 為離心角速度， g 為重力加速度。 D_{pore} 為膜孔徑， $(r_2 - r_1)$ 為過濾膜厚。

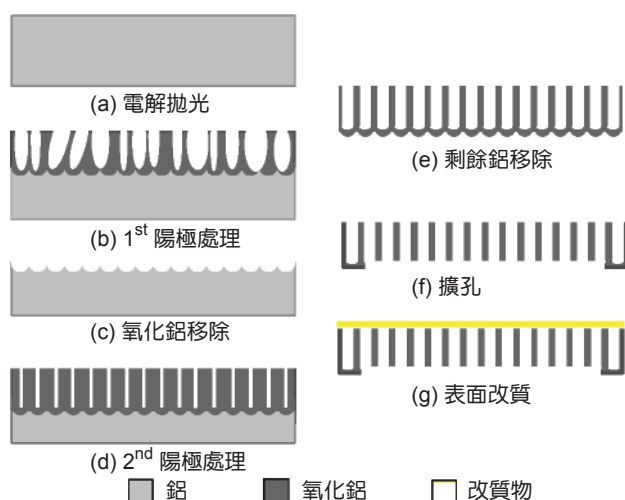


圖 2. 多孔陽極氧化鋁過濾薄膜製作流程。

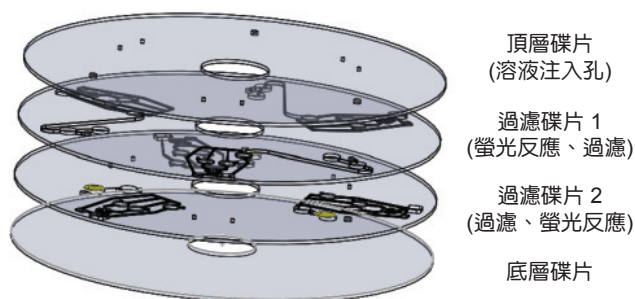


圖 3. 立體微流過濾碟片設計示意圖。

3. 重金屬吸附分離技術

不同陽極氧化鋁改質之吸附劑對特定離子有較高的吸附能力，帶負電之氧化鋁膜與帶正電之金屬離子誘導物產生鍵結，提高多孔結構接觸面吸附帶正電之金屬離子能力，當混合金屬溶液通過改質 AAO 過濾膜，可分別完成主要吸附與少量吸附。重金屬離子吸附反應方程式如反應式 (6)、反應式 (7) 所示，式中，S 為吸附劑接觸金屬離子有效面積 (activated surface)， M_e^{2+} 為二價金屬離子，金屬離子 (M_e^{2+}) 可被水合氧化物 ($S-O^-$) 表面牢固吸附，離子與吸附劑表面官能基羥基 ($-OH$) 鍵結重新配位，以共價鍵或配位鍵結合在表面，形成特定吸附，提高薄膜表面吸附能力⁽²⁰⁻²⁴⁾。



實驗利用不同改質物對特定離子吸附分離率不同之特性，藉由化學發光法檢測殘留過濾液重金屬含量。AAO 改質膜之重金屬吸附量計算，需量測反應前後之螢光電壓值，對照實驗校正曲線可得知待測物濃度，再由重金屬吸附率公式，可計算 AAO 改質膜對不同重金屬離子移除率，其定義如式 (8) 所示。

$$\text{Metal ion removal rate(\%)} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (8)$$

其中， C_0 為過濾前樣品濾液濃度， C_1 為過濾後殘留濃度。

4. 化學發光檢測機制

根據離子特性可以設計化學發光 (chemiluminescence) 法檢測重金屬離子含量。砷離子以 luminol- $KMnO_4$ 化學反應機制檢測，鉛離子與鎘離子以 luminol- H_2O_2 化學發光反應機制檢測。化學發光實驗依序添加發光試劑、氧化劑與催化劑，以標準溶液和光感測器量測，獲得濃度與電壓校正曲線。各種重金屬校正溶液調配如下，鉛離子校正樣品液配置以 1% 硝酸定容調配至 5、10、20、30、40 g/mL 樣品。砷離子校正樣品液配置以 1% 硝酸定容調配至 2.5、5、10、15、20 g/mL 樣品。鎘離子校正樣品液配置以 1% 硝酸定容至 5、10、20、30、40 g/mL。實驗依不同重金屬離子化學發光之檢測藥劑最佳參數，依序將不同濃度校正樣品液加入至化學發光反應之螢光劑、氧化劑與催化劑溶液。重金屬鉛校正曲線取不同濃度之鉛溶液，反應溶液添加至 pH 11.5 之 5×10^{-4} mol/L luminol 工作液與 0.9 mol/L H_2O_2 溶液；重金屬砷校正曲線取不同濃度之砷溶液，添加至 pH 13 之 2.5×10^{-4} mol/L luminol 工作液與 6.3×10^{-5} mol/L $KMnO_4$ 溶液完成螢光；重金屬鎘校正曲線取不同濃度之鎘溶液，添加 pH 11 之 5×10^{-4} mol/L luminol 工作液與 0.3 mol/L H_2O_2 溶液，進行螢光反應。

重金屬含量檢測包含特定金屬離子之定性分析與化學發光檢測定量分析，具二次過濾與化學發光檢測之立體微流結構如圖 4 所示，左為由二層碟片組成未過濾之螢光響應微流結構，測試待測液初始濃度；右為由四層碟片組成之雙過濾與氣控微流結構，測試離子過濾分離後之螢光響應。化學發光反應螢光劑、氧化劑與待測溶液依序注入指定檢測槽中 (I)，以伺服馬達控制離心平台各試劑突破閥門所需離心轉速，同徑向位置之檢測液同時突破閥門進入混合結構充分混合後流入螢光檢測槽，進行第一次離心過濾 (II)；提高平台轉速進行第二次離心過濾，右側螢光檢測分析中螢光劑與氧化劑先行混合 (III)；降低平台轉速，以質量流量控制器控制進氣大小，將濾液以單一微流道結構逆向引導至較低徑向位置，始濾液可於較低離心轉速控制下，完成試劑混合 (IV)；第二次過濾之濾液殘留含量離心螢光測試 (V)。

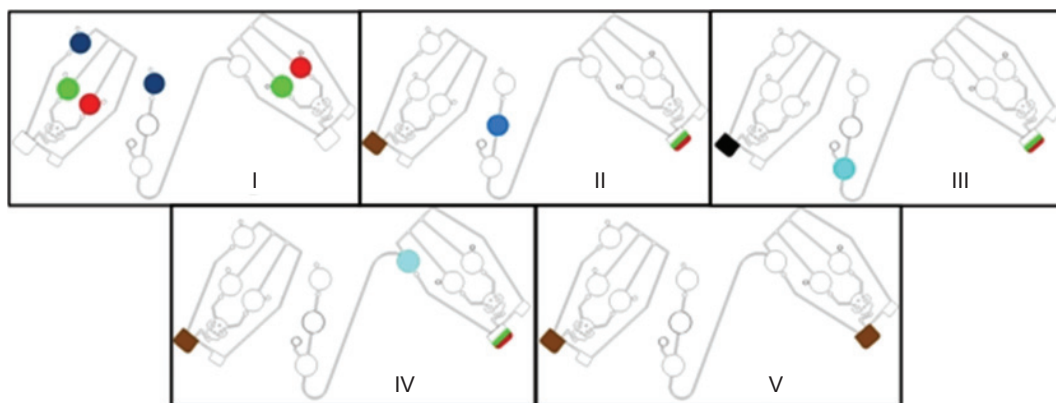


圖 4.
動態微流道化學發
光檢測控制示意
圖。

三、結果與討論

1. 改質陽極氧化鋁過濾特性分析

多孔性 AAO 基板具有孔洞與厚度可控制之優點，以操作電壓控制孔徑大小，陽極處理時間控制氧化鋁厚度。本實驗以過濾膜以高純度鋁箔於操作直流電壓 40 V，二次陽極氧化處理 6 至 48 小時，由 SEM 截面影像計算氧化鋁膜可控厚度由 20 μm 增加至 160 μm ，數據分析如圖 5 所示，當純鋁金屬層中鋁離子溶解速率與氧化鋁生長速率達動態平衡時，AAO 過濾膜厚度即不再增加。圖 6 為鋁箔於直流操作電壓 40 V、草酸電解液在溫度 10 $^{\circ}\text{C}$ 處理 12 小時，產生多孔 AAO 膜之 SEM 圖，清楚顯示奈米多孔洞之氧化鋁過濾膜和阻障層與鋁金屬之接面結構。

改質 AAO 奈米過濾膜具有吸附金屬離子之特性，本實驗以聚羅丹寧、活性氧化鋁與活性碳三種改質物吸附鉛、砷與鎘重金屬離子。AAO 過濾膜改質修飾前，先於室溫下以濃度 0.15 mol/L 氯化鐵 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液浸泡 5 分鐘，帶負電的 AAO 與誘導物三價鐵離子產生鍵結，提高 AAO 表面活性，提高 AAO 膜表面親和力，使改質物容易附著於 AAO 表面，作為合成多孔氧化鋁基板與改質劑之催化劑。將 0.015 mol/L 羅丹寧單體在 160 $^{\circ}\text{C}$ 恆溫聚合 6 小時，改質劑於 AAO 表面縮合反應形成聚羅丹寧-AAO 改質膜，可吸附重金屬鉛離子；將 AAO 過濾膜浸於 0.05 mol/L 活性氧化鋁溶液中，於常溫下浸泡 1.5 小時，改質之活性氧化鋁 AAO 過濾膜可吸附重金屬砷離子；將 AAO 過濾膜浸於

28 mol/L 活性碳溶液中，於常溫下浸泡 1.5 小時，改質之活性碳 AAO 過濾膜可吸附重金屬鎘離子。改質修飾之 AAO 過濾膜表面 $-\text{OH}$ 官能基與重金屬離子 M^{2+} 產生鍵結，不同金屬離子半徑與金屬離子活性影響改質膜吸附能力。

利用冷場發射掃描式電子顯微鏡 (cold field emission scanning electron microscope, FESEM) 分析聚羅丹寧、活性氧化鋁與活性碳修飾前後之過濾膜 SEM 影像，如圖 7 所示。圖 7(a) 至圖 7(c) 為聚羅丹寧改質 AAO 膜吸附重金屬鉛離子 SEM 影像，聚羅丹寧改質劑沉積於氧化鋁上方厚度 840 ± 10 nm，孔洞間距 70 ± 5 nm；圖 7(d) 至圖 7(f) 為活性氧化鋁改質之 AAO 膜吸附砷離子前後 SEM 影像，孔洞間距 70 ± 5 nm；圖 7(g) 至圖 7(i) 為活性碳改質 AAO 膜，孔洞間距 50 ± 5 nm。

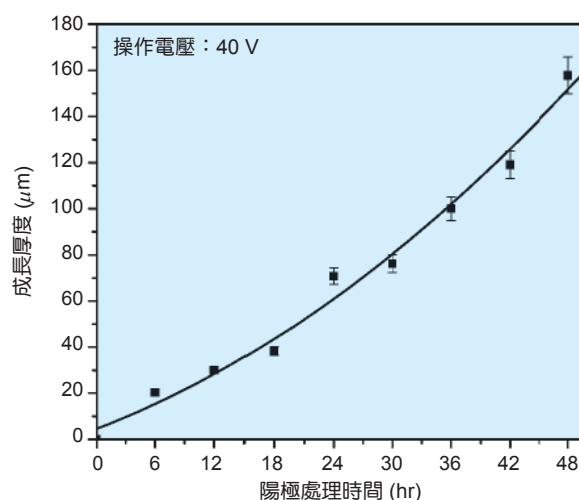


圖 5. AAO 薄膜厚度與陽極處理時間關係圖。

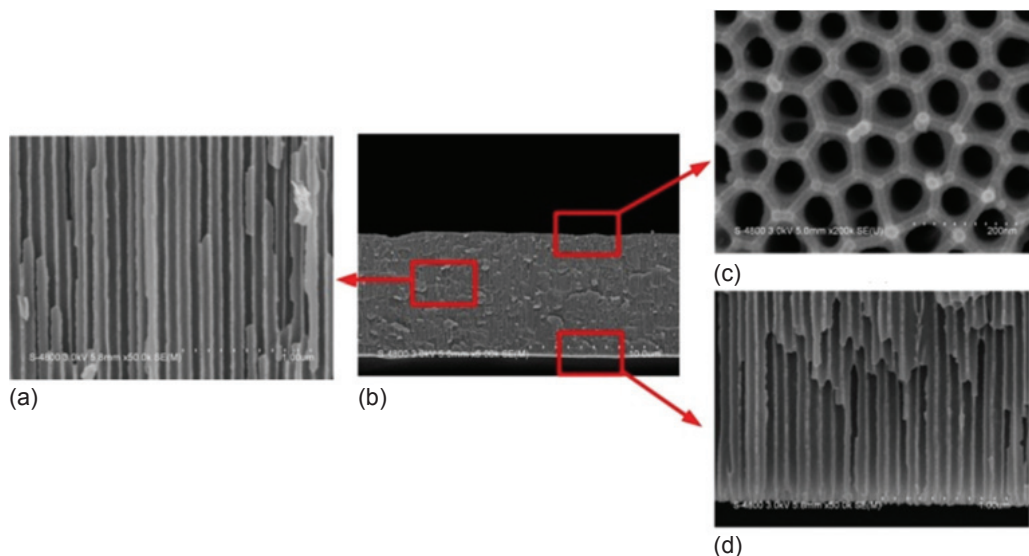


圖 6.
二次陽極氧化處理
12 小時之奈米 AAO
結構，(a) 氧化鋁
過濾通道，(b)過濾
膜、(c) 多孔奈米
氧化鋁膜上視圖，
與 (d) 通孔過濾膜之
SEM 圖。

2. 吸附過濾效率分析

實驗探討改質修飾 AAO 過濾膜吸附重金屬離子效率與辨別率，由化學發光檢測試液、螢光劑與氧化劑充分混合產生藍光波段之螢光強度，對照校正曲線分析不同 AAO 改質膜對溶液中重金屬吸附種類與含量檢測。重金屬測試溶液以 1000 g/mL 標準品定容稀釋配置成 100 g/mL 溶液，以氣控離心

微流平台驅動控制微流體流動順序，分別對單一金屬離子溶液與混合金屬離子溶液，進行吸附效能測試。

多層改質 AAO 膜過濾效率實驗以等比例混合調配鉛、砷及鎘重金屬溶液，分別依序通過立體微流過濾檢測碟片之聚羅丹寧與活性鋁 AAO 改質膜、聚羅丹寧與活性碳 AAO 改質膜以及活性氧化

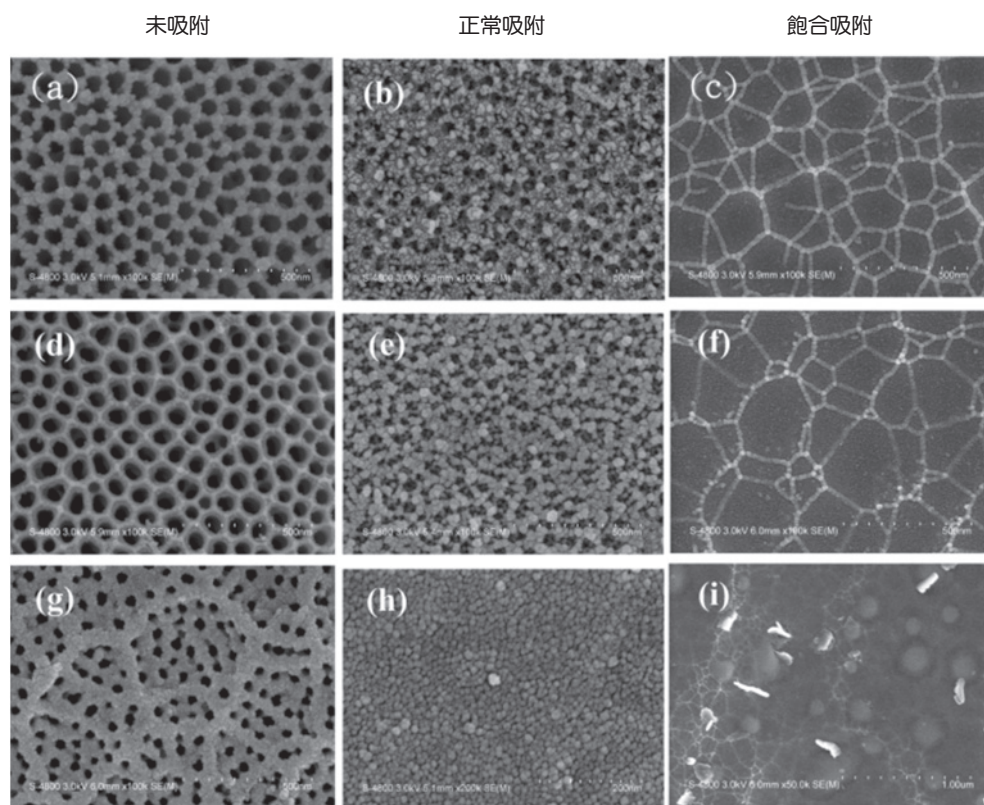


圖 7.
不同改質 AAO 過濾膜
之離子吸附 SEM 影像，
(a) 至 (c) 為聚羅丹寧改
質 AAO 之表面型態，
(d) 至 (f) 為活性氧化鋁
改質 AAO 之表面型態，
(g) 至 (i) 為活性碳改質
AAO 之表面型態。

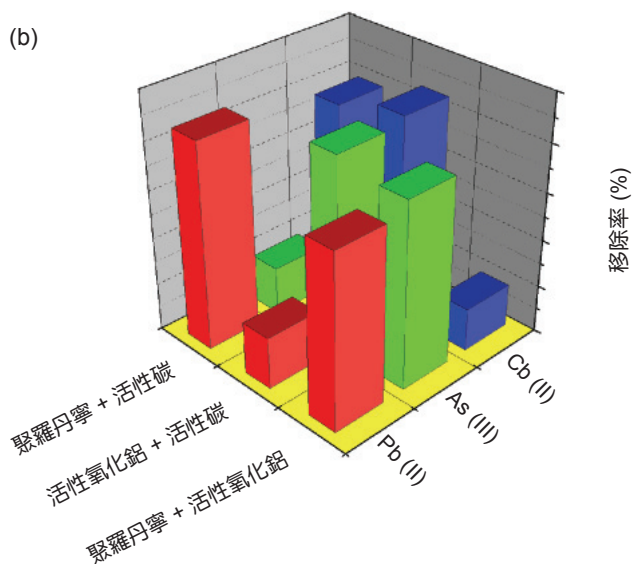
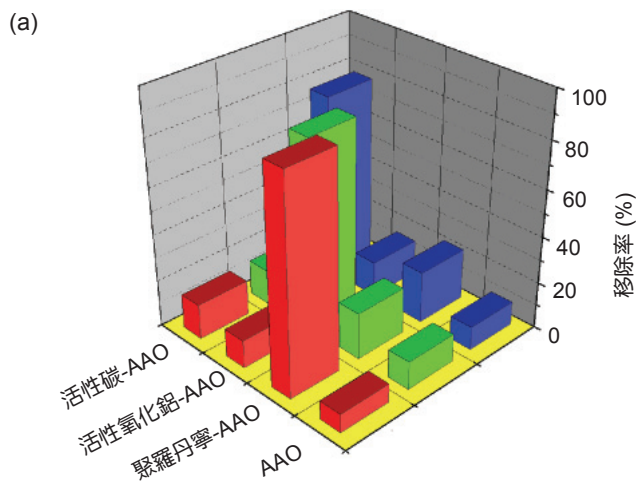


圖 8. 改質膜對金屬離子吸附分離效率分析，(a) 單一改質膜，與 (b) 多層改質膜。

鋁與活性碳 AAO 改質膜。單一鉛、砷及鎘金屬離子吸附效率分析，如圖 8(a) 所示，未改質 AAO 薄膜對鉛、砷與鎘離子吸附率分別為 8%、12% 與 10%。聚羅丹寧改質 AAO 薄膜對鉛、砷與鎘離子吸附率分別為 92%、20% 與 22%。活性鋁改質之 AAO 薄膜對鉛、砷與鎘離子吸附率分別為 12%、82% 與 15%。活性碳改質 AAO 薄膜對鉛、砷與鎘離子吸附率分別為 15%、15% 與 78%。實驗結果顯示聚羅丹寧對重金屬鉛具有較佳吸附能力；活性氧化鋁對砷離子具有較佳吸附能力；活性碳對鎘離

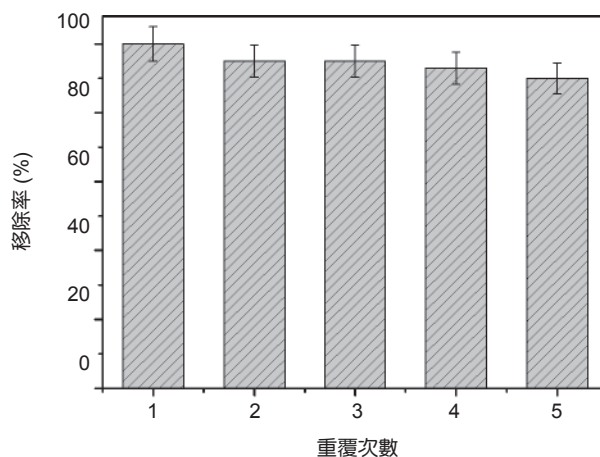


圖 9. 改質膜重複性分離測試。

子具有較佳吸附能力。上述改質 AAO 膜對特色反應離子吸附率分別為純 AAO 膜吸附率之 11.5、6.8 和 7.8 倍。多層改質膜從混合溶液吸附重金屬離子之結果，如圖 8(b) 所示。聚羅丹寧與活性鋁改質 AAO 膜對鉛、砷與鎘離子之吸附率分別為 73%、78% 與 18%；活性鋁與活性碳改質 AAO 膜之鉛、砷與鎘離子吸附率分別為 22%、82% 與 85%；聚羅丹寧與活性碳改質 AAO 膜之鉛、砷與鎘離子吸附率分別為 87%、20% 與 78%。吸附率分析結果顯示，改質過濾膜可有效分離含混金屬溶液之金屬離子。

以改質 AAO 過濾膜對重金屬離子之吸附測試實驗，改質 AAO 過濾膜於常溫下吸附重金屬離子達飽和狀態後，以 0.1 M HCl 稀釋溶液為薄膜清洗液，以回收重金屬離子。改質 AAO 過濾膜通過酸性溶液酸洗，孔洞內吸附之重金屬離子由洗滌液中氫離子取代，經離子交換出重金屬之濾液，改質 AAO 過濾膜再以去離子水反覆清洗中和酸洗液，回復改質薄膜初始對重金屬吸附能力。圖 9 顯示改質聚羅丹寧 AAO 過濾膜，重複於酸洗液與重金屬鉛離子溶液重複實驗五次後，改質薄膜對鉛離子吸附率相較初始吸附分離率仍高於 90%，實驗證實經改質劑修飾之陽極氧化鋁過濾膜，具有可重複使用與重金屬可回收性。

實驗測試樣品採用開架式通路販售之眼影與指甲油等彩妝化妝品，以微流和改質 AAO 吸附

以及 luminol 化學發光，進行彩妝品重金屬離子濃度檢測，並以 ICP-OES (Perkin Elmer, OPTIMA 2000DV) 進行機台比較驗證。彩妝樣品以酸消化法處理，去除非量測對象之干擾物，將檢液注入立體微流過濾碟片之儲存槽，以離心與氣壓控制檢體通過改質 AAO 過濾膜，依序由改質薄膜吸附特定金屬離子，過程之殘留檢液分別以化學發光法量測金屬離子濃度，ICP-OES 與化學發光對鉛、砷、鎘重金屬離子殘留檢測結果，如圖 10 所示。

四、結論

本研究利用立體微流多功能螢光檢測碟片與 luminol 化學發光檢測機制，對市售化妝品進行重金屬含量檢測分析。微流檢測碟片結合離心力與氣控力驅動流體流動方向，使檢液依序流至指定檢測槽，進行重金屬離子過濾或化學發光反應。多孔性聚羅丹寧改質 AAO 膜能有效提高單一重金屬鉛離子吸附能力達 90%，含不同金屬混合液之鉛吸附力為 70%；多孔性活性氧化鋁改質 AAO 膜能有效提高單一和多重金屬砷離子吸附能力達 80%；多孔性活性碳改質 AAO 膜能有效提高重金屬鉛鎘離子吸附能力達 75%。另外，AAO 改質膜具可重複使用性，其回收率測試高達 90%。本裝置有效分離混金屬溶液之金屬離子，可應用於水質、土壤、食品與藥物之重金屬含量檢測。

參考文獻

1. J. R. Peralta-Videa, M. L. Lopez, M. Narayan, G. Saupe, and J. Gardea-Torresdey, *Int. J. Biochem. Cell Biol.*, **41** (8-9), 1665 (2009).
2. W. P. Tseng, *Environ. Health Perspect.*, **19**, 109 (1977).
3. Y. Itokawa, T. Abe, R. Tabei, and S. Tanaka, *Arch. Environ. Health: An Int. J.*, **28** (3), 149 (1974).
4. J. Kotasa and Z. Stasicka, *Environ. Pollut.*, **107**, 263 (2000).
5. Y. Finkelstein, M. E. Markowitz, and J. F. Rosen, *Brain Res. Rev.*, **27** (2), 168 (1998).
6. A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, and E. Robens, *Chemosphere.*, **56** (2), 91 (2004).
7. F. Fu and Q. Wang, *J. Environ. Manage.*, **92** (3), 407 (2011).

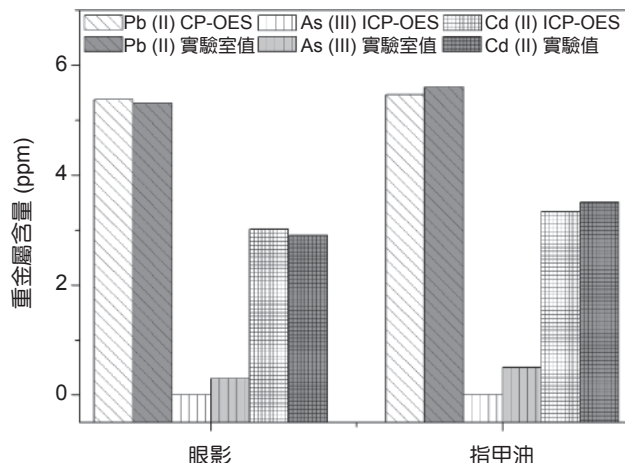


圖 10. 化妝品金屬含量檢測。

8. M. Choi and J. Jang, *J. Colloid Interface Sci.*, **325**, 287 (2008).
9. C. S. Ki, E. H. Gang, I. C. Um, and Y. H. Park, *J. Membr. Sci.*, **302**, 20 (2007).
10. C. Jeon and J. H. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 910 (2009).
11. B. Lee, Y. Kim, H. Lee, and J. Yi, *Microporous Mesoporous Mat.*, **50**, 77 (2001).
12. K. Kadirvelu and C. Namasivayam, *Arch. Environ. Res.*, **7**, 471 (2003).
13. B. A. Manning and S. Goldberg, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2005 (1997).
14. A. Heidari, H. Younesi, and Z. Mehraban, *Chem. Eng. J.*, **153**, 70 (2009).
15. B. Xiao and K. M. Thomas, *Langmuir.*, **20**, 4566 (2004).
16. S. He, Y. Zhao, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 285 (2012).
17. L. C. Lin, M. Thirumavalavan, Y. T. Wang, and J. F. Lee, *J. Chem. Eng. Data.*, **55**, 3667 (2010).
18. S. Wang, M. Wei, and Y. Huang, *J. Agric. Food Chem.*, **61**, 4988 (2013).
19. J. Zeng, D. Banerjee, M. Deshpande, J. Gilbert, D. Duffy, and G. Kellogg, *In: Proc. micro total anal. syst.*, 413 (2000).
20. S. S. Lin, S. H. Chen, C. Y. Chang, D. J. Chang, and C. C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80** (14), 2768 (2001).
21. A. Heidari, H. Younesi, and Z. Mehraban, *Chem. Eng. J.*, **153** (1-3), 70 (2009).
22. J. Song, H. Oh, H. Kong, and J. Jang, *J. Hazard. Mater.*, **187** (1-3), 311 (2011).
23. H. B. Bradl, *J. Colloid Interface Sci.*, **277** (1), 1 (2004).
24. M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, and M. Ince, *Bioresour. Technol.*, **96** (13), 1518 (2005).
25. L. Lv, G. Tsoi, and X. S. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7900 (2004).



張興政先生為美國辛辛那提大學電機工程博士，現任逢甲大學自動控制工程學系教授。

Hsing-Cheng Chang received his Ph.D. in electrical engineering from University of Cincinnati, Ohio, USA. He is currently a professor in the Department of Automatic Control Engineering at Feng Chia University.



陳雅惠小姐為逢甲大學電機與通訊工程博士學位學程博士，現任逢甲大學研發處共同貴重儀器中心技士。

Ya-Hui Chen received her Ph. D. in electrical and communications engineering from Feng Chia University. She is currently an assistant technician in the Precision Instrument Support Center at Feng Chia University.



羅安婷小姐為逢甲大學自動控制工程學系碩士。

Lo-An Ting received her M.S. in automatic control engineering from Feng Chia University.